



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PEROVSKITOVÉ MATERIÁLY

PEROVSKITE MATERIALS

BAKALAŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Stevan Gavranović

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1324/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Stevan Gavranović**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.**

Název bakalářské práce

Perovskitové materiály

Zadání bakalářské práce

1. Seznamte se s přípravou monokrystalů perovsitů. Pojednejte o jejich základních vlastnostech.
2. Připravte krystaly vybraných perovsitů a proměřte jejich elektrické a dielektrické charakteristiky za tmy a při osvětlení.
3. Interpretujte naměřené výsledky, především z pohledu nosičů náboje za různých podmínek.
4. Výsledky zpracujte do bakalářské práce.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.05.2019

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Stevan Gavranović
student(ka)

Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce je zaměřena na studium elektrických vlastností perovskitových monokrystalů připravených metodou inverzní teplotní krystalizace (ITC). Měření byla provedena na organicko-anorganickém monokrystalu MAPbBr₃ a na kompletně anorganickém monokrystalu CsPbBr₃. Metodou rentgenové práškové analýzy (XRD) byla potvrzena krystalická struktura a chemické složení připravených monokrystalů. Pomocí slunečního simulátoru byly naměřeny stejnosměrné voltampérové charakteristiky, ze kterých metodou POPN byly stanoveny děrové pohyblivosti jednotlivých krystalů. Dále byly měřeny závislosti dielektrické permitivity na frekvenci při střídavém proudu. Monokrystal MAPbBr₃ vykazoval lepší elektrické vlastnosti, tedy vyšší děrové pohyblivosti, než monokrystal CsPbBr₃.

ABSTRACT

This bachelor's thesis is focused on a study of electrical properties of perovskite single crystals prepared by inverse temperature crystallization (ITC). Measurements were done on the organic-inorganic halide perovskite monocrystal MAPbBr₃ and on the completely inorganic halide perovskite monocrystal CsPbBr₃. Crystalline structure and chemical composition of prepared single crystals were determined using x-ray diffraction analysis. Current-voltage characteristics of perovskite monocrystals were measured using solar simulator. Hole carrier mobility were calculated from determined current-voltage characteristics using SCLC method. Furthermore, the dependencies of dielectric permittivity on frequency of alternating current were measured. MAPbBr₃ single crystal showed better electrical properties (higher hole carrier mobilities) than CsPbBr₃.

KLÍČOVÁ SLOVA

Perovskity, monokrystaly, MAPbX₃, CsPbX₃, rentgenová krystalografie, volt-ampérové charakteristiky, impedanční spektroskopie, proudy omezené prostorovým nábojem

KEYWORDS

Perovskite, single crystals, MAPbX₃, CsPbX₃, x-ray crystallography, current-voltage characteristics, impedance spectroscopy, space-charge-limited currents

GAVRANOVIĆ, S. *Perovskitové materiály*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019 37. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Pospíšil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat mému vedoucímu bakalářské práce, panu Ing. Janu Pospíšilovi, Ph.D. za jeho odborné rady a čas, které mi věnoval při tvorbě této bakalářské práce.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Krystaly a krystalická struktura	7
2.2	Perovskity a perovskitová struktura	8
2.3	Chemické složení perovskitových materiálů	11
2.3.1	Organicko-anorganické perovskitové materiály	11
2.3.2	Kompletně anorganické perovskitové materiály	14
2.3.3	Chemická modifikace většího (A) kationtu	16
2.3.4	Toxicita olova a možnosti náhrady jinými kovy	17
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	19
3.1	Použité materiály	19
3.1.1	Methylammoniumbromid (MABr)	19
3.1.2	Bromid cesný (CsBr)	19
3.1.3	Bromid olovnatý (PbBr ₂)	19
3.1.4	Dimethylformamidium (DMF) a Dimethylsulfoxid (DMSO)	19
3.2	Postup přípravy krystalů s perovskitovou strukturou	20
3.2.1	Příprava organicko-anorganického perovskitového materiálu (MAPbBr ₃)	22
3.2.2	Příprava kompletně anorganického perovskitového materiálu (CsPbBr ₃)	22
3.2.3	Finalizace vzorků pro elektrická měření	22
3.3	Rentgenová difrakce	23
3.4	Elektrická charakterizace perovskitových materiálů	24
3.4.1	Voltampérová charakteristika	24
3.4.2	Impedanční spektroskopie, stanovení dielektrické permitivity	26
3.4.3	Stanovení pohyblivosti nosičů náboje v perovskitech (SCLC metoda)	27
3.4.4	Přístroje použité na měření elektrických vlastností perovskitů	28
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	29
4.1	Rentgenová difrakce	29
4.2	Impedanční spektroskopie	30
4.3	Voltampérová charakteristika, SCLC a stanovení pohyblivosti děr	31
5	ZÁVĚR	33
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	34

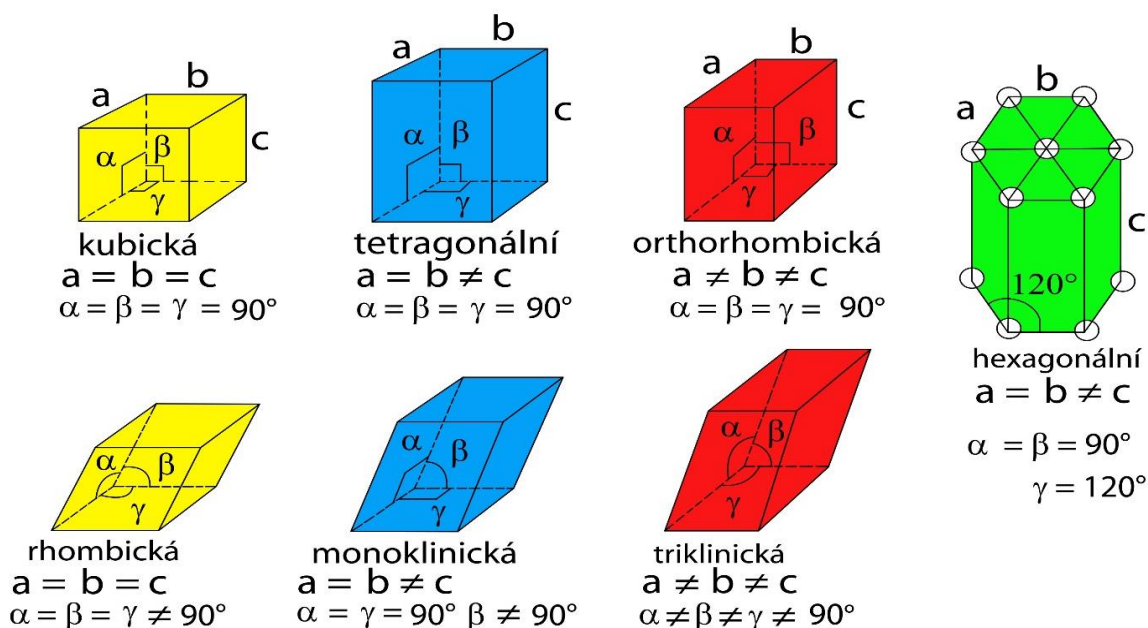
1 ÚVOD

I když známe perovskity od konce 19. století, perovskitové materiály našly své potenciální využití ve fotovoltaice teprve před deseti lety. Za posledních deset let studium zajímavých a netypických vlastností perovskitů vedl k překvapivým výsledkům účinnosti přeměny slunečního záření na elektrickou energii, která v současné době činí kolem 23 % (dle údajů NREL). Zatímco průmyslová výroba křemíkových solárních článků vyžaduje vysoké energetické náklady, výroba perovskitových článků je za použití čistých prekurzorů při laboratorních podmínkách poměrně jednoduchá. Hromadná výroba čistě perovskitových solárních článků je však málo pravděpodobná, jelikož v kombinaci s klasickým křemíkovými články lze vyrobit velmi levné tandemové články, které dosahují účinnosti kolem 30 %. Za téměř stejné energetické náklady by se tak na trh dostávaly solární panely vyšší účinnosti a lepší stability. Nicméně, technologický proces výroby perovskitových solárních článků je v dnešní době omezen nestabilitou, přítomností olova jako prokázaného toxinu a malou velikostí plochy výsledného materiálu. Pro porozumění a řešení technologických problémů je nutné do detailu rozumět fyzikálně-chemickým procesům probíhajících v monokrystalech perovskitů. Studium monokrystalů, jako základní stavební jednotky ve fotovoltaických článcích, ale i v jiných aplikacích (lasery, senzory, katalytické elektrody, fotodetektory, atd.) nám umožňuje předpokládat dlouhodobé chování perovskitových materiálů za daných podmínek. V teoretické části bakalářské práce budou popsány základy chemické a krystalické struktury často studovaných perovskitových monokrystalů (organicko-anorganických a kompletně anorganických) a jejich optoelektrické a dielektrické vlastnosti. V experimentální části bude blíže popsána metoda přípravy monokrystalů (inverzní teplotní krystalizace, ITC) a metody charakterizace připravených perovskitových monokrystalů (rentgenová analýza a elektrická charakterizace, tj. dielektrická spektroskopie a měření voltampérových charakteristik).

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Krystaly a krystalická struktura

Pevné látky, které mají pravidelnou geometrickou strukturu nazýváme krystaly. Pravidelná geometrická struktura krystalu je tvořena stavebními prvky (atomy, molekuly nebo ionty) a zachovaná na velké vzdálenosti. Uspořádání stavebních prvků v krystalu je identické (s výjimkou lokalizovaných chyb nebo defektů, které mohou vzniknout při růstu krystalů), a to v jakékoliv části krystalu. Pečlivé měření minerálních vzorků umožnilo klasifikaci krystalů v sedmi krystalických systémech: jednoklonný (monoklinický), trojklonný (triklinický), čtverečný (tetragonální), kosočtverečný (orthorhombický), šesterečný (hexagonální), klencový (trigonální) a krychlový (kubický) [1], [2].



Obrázek 1 Typy jednotkových buněk. Převzato a upraveno z [1]

Hlavní koncept krystalografie spočívá v tom, že celý krystal může být vybudován stohováním stejných kopií jednotkové buňky v přesně stejné orientaci. To znamená, že krystal je charakterizován jak translačním, tak orientačním uspořádáním na dlouhé vzdálenosti. Jednotkové buňky jsou posunuty opakovaně ve třech rozměrech (translační uspořádání na dlouhé vzdálenosti) bez jakéhokoli otáčení nebo odrazu (orientace na dlouhou vzdálenost). Minimální množství potřebných informací k určení krystalové struktury jsou typ jednotkové buňky (kubický, tetragonální atd.), parametry jednotkové buňky a polohy všech atomů v jednotkové buňce [2].

Popisy krystalické struktury dříve byly prováděny pomocí optických technik, zejména pomocí optické mikroskopie. Absolutní uspořádání atomů v krystalu však nemůže být tímto způsobem určeno [2].

Toto omezení bylo překonáno na počátku 20. století, kdy rentgenovým zářením byly rozptýleny nebo difraktovány krystaly způsobem, který by mohl být interpretován tak, aby poskytoval absolutní uspořádání atomů v krystalu (krystalická struktura). Záření dopadající na krystal je rozptýleno charakteristickým způsobem, nazývaným difrakční obrazec (též difraktogram). Rentgenová difrakce (XRD) je nejrozšířenější technika používaná pro stanovení krystalické struktury. Kromě rentgenové difrakce se používá i difrakce elektronů a neutronů, která ukazuje komplementární vlastnosti k vlastnostem pozorovaným rentgenovým zářením. Polohy a intenzity difrakčních paprsků jsou funkcí uspořádání atomů v prostoru a některých dalších atomových vlastností, jako např. atomové číslo atomů. Pokud jsou zaznamenány polohy a intenzity difrakčních paprsků, je možné odvodit uspořádání atomů v krystalu a jejich chemickou povahu [2].

2.2 Perovskity a perovskitová struktura

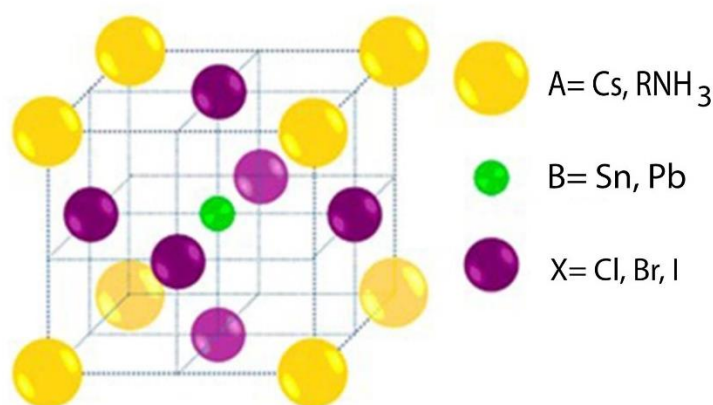
Gustav Rose, německý mineralog, objevil v roce 1839 minerál CaTiO_3 (oxid titaničito-vápenatý), který jej pojmenoval po ruském diplomatovi a mineralogovi Lvovi Aleksejeviči Perovském [3].

Perovskity označují velkou skupinu sloučenin, které mají stejný chemický vzorec ABX_3 (Obrázek 2). A a B označují kationty rozdílných velikostí, kde A je mnohem větší než B a X označuje anion, který váže oba kationty. Perovskity mohou vytvářet vícerozměrné struktury se stejným chemickým vzorcem pomocí různých kombinací různých složek. Široká škála prvků s různou valencí může být začleněna, pokud je splněna neutralita náboje, což činí perovskity jedním z nejvíce studovaných materiálů.

Větší kationt A v závislosti na náboji aniontu X může být jednovazný nebo dvojjazný. Kationt A je jednovazný, pokud jako aniont vystupuje halogenid (Cl^- , Br^- nebo I^-). Pokud jako aniont vystupuje kyslík (O^{2-}), velký kationt v krystalové mřížce perovskitu je dvojjazný. Menší kationt B také závisí na náboji aniontů a může být dvojjazný nebo čtyřvazný. Dvojjazný je v případě halogenidového aniontu (Cl^- , Br^- nebo I^-) a čtyřvazný, v případě kyslíku jako aniontu (O^{2-}). X je aniont, zpravidla kyslík nebo halogenid [4].

Perovskitová krystalografie byla popsána ve dvacátých letech dvacátého století švýcarsko-norským mineralogem Victorem Goldschmidtem, který odhalil význam relativních rozměrů poloměrů iontů k rozměrům oktaedru BX_6 . Toto vedlo k definování faktoru tolerance (t). Při správném naladění kompozice může být dosaženo širokého spektra elektronických vlastností perovskitových materiálů, včetně kapacitních, feroelektrických, piezoelektrických, supravodivých, kovových, katalytických a magnetických [5].

Perovskit: ABX_3



Obrázek 2 Struktura perovskitu. Převzato a upraveno z [6]

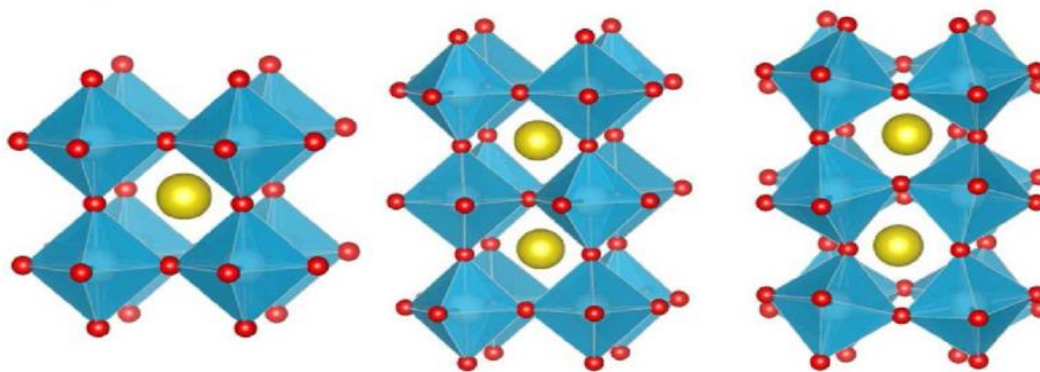
Elektrické vlastnosti perovskitů se řídí vazbou B-X, zatímco A kation nepřispívá přímo k elektrickým vlastnostem. Velikost kationtu A může způsobit zkreslení vazeb B-X, což negativně ovlivňuje symetrii. Perovskit má ideální symetrii v případě, že se koordinační číslo kationtu B rovná šesti (kationt je obklopen oktaedrem aniontů X) a koordinační číslo kationtu A rovná dvanácti (kationt je ve vrcholech krychle). V idealizované kubické buňce perovskitů je kationt A umístěn v rohových polohách krychle (0, 0, 0), kationt B je umístěn ve středové poloze krychle (1/2, 1/2, 1/2) a atomy aniontů X uprostřed těla (1/2, 1/2, 0). Požadavky na relativní velikosti iontů jsou v důsledku tvorby stabilní kubické struktury (Obrázek 6) poměrně přísné, takže mírné vybočení a deformace mohou způsobit několik zkreslených verzí s nižší symetrií, u nichž jsou redukovány koordinační čísla kationu A, kationtu B nebo obou (Obrázek 3). Vzhledem k pružnosti vazebných úhlů, existuje mnoho různých typů deformací, které mohou nastat z ideální struktury, např. naklonění oktaedrů, vytlačení kationů z center jejich koordinačních oktaedrů a deformace oktaedrů řízené elektronickými faktory [7].

Odchyłky od kubické symetrie mohou vyplývat z několika faktorů, z nichž první je velikostní efekt. Faktor tolerance (t) představuje vodítko pro ladění rozměrů poloměrů iontů vzhledem ke kubické symetrii a je definován takto

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}, \quad (1)$$

kde R_A , R_B , R_X jsou iontové poloměry A, B a X. Kubická struktura se vyskytuje v případě, kdy t je v rozmezí 0,89 až 1 pro perovskity oxidů a pro halogenidové perovskity kdy t je v rozmezí 0,85 až 1,11. Perovskity, které tvoří kubickou strukturu vykazují optimální elektrické vlastnosti v důsledku vysokého stupně iontové vazby. Nesoulad krystalových komponentů s ideálním rozmezím tolerančního faktoru má za následek naklánění oktaedrů BX_6 , které ovlivňuje elektrické vlastnosti perovskitu [8].

Například, jestliže je toleranční faktor menší než 1, dojde k stlačení vazeb B-X, přičemž vzniká nadbytečný (prázdný) prostor. Vazby A-X se snaží vzniklý nadbytečný prostor zaplnit a dojde ke snížení symetrie a naklánění oktaedrů BX_6 (přízpusobením k deformaci A-X vazeb dochází k otočení oktaedrů). Pokud je toleranční faktor větší než 1 (v důsledku velkého A nebo malého B) projevuje se vyšší stupeň symetrie, vznikne stabilnější hexagonální struktura. Kromě toho mohou perovskity mít různé dimenze v závislosti na velikosti iontů. Obsazení míst monovalentními kationty, např. Rb^+ , Cs^+ , $CH_3NH_3^+$ a $HC(NH_2)^+$ tvoří trojrozměrné (3D) struktury, zatímco při použití většího kationu, jako např. $CH_3CH_2NH_3^+$ dojde ke vzniku dvojrozměrné (2D) nebo jednorozměrné (1D) struktury. Z toho plyne, že případ nadměrně velkého kationtu A má za následek destrukci 3D struktury a zmenšování dimenze perovskitů [8].

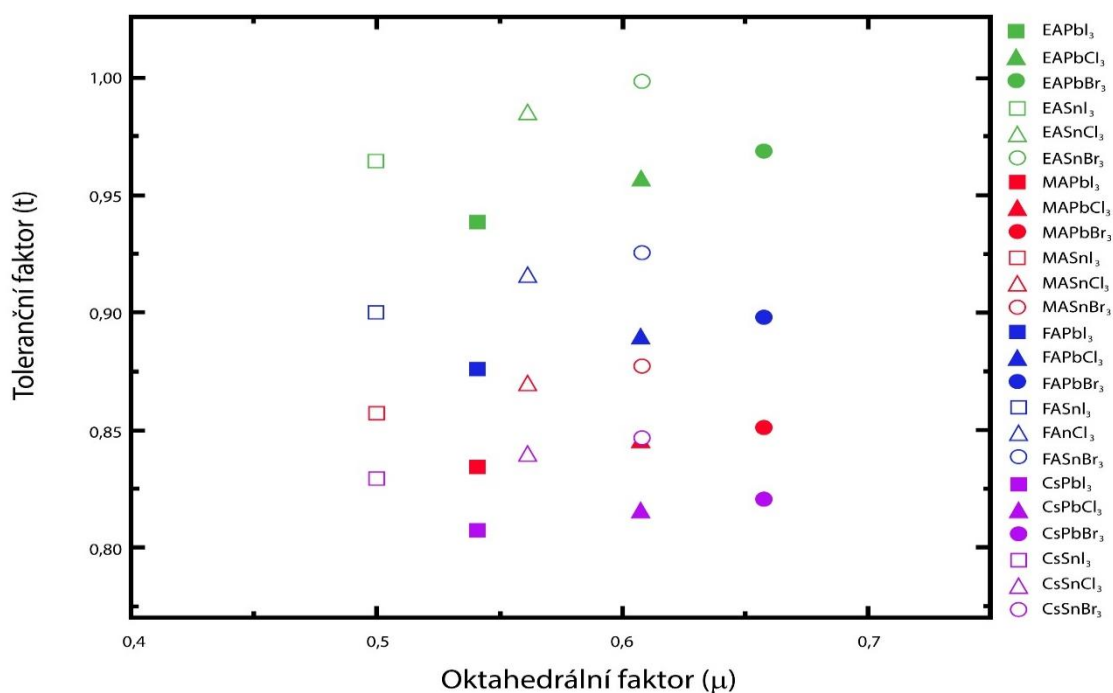


Obrázek 3 Deformace nakloněním oktaedrů: vlevo-kubická struktura, uprostřed-trigonální struktura, vpravo-orthorhombická struktura [9]

Další faktor na základě, kterého lze usuzovat o pravidelnosti perovskitové struktury je oktahedrálční (μ) faktor. Oktahedrálční faktor je definován jako poměr iontového poloměru kationtu B k iontovému poloměru aniontu X

$$\mu = \frac{R_B}{R_X}. \quad (2)$$

K tvorbě halogenidového perovskitu dochází, pokud je μ větší než 0,422, zatímco pod touto hodnotou bude oktaedr BX_6 nestálý a nebude se vytvářet perovskitová struktura. Ačkoli toleranční faktor (t) a oktahedrálční faktor (μ) poskytují přiměřené vodítko pro stanovení formovatelnosti halogenidových perovskitů, nejsou dostatečné pro předpovědi všech strukturních útvarů ve skupině krystalů s perovskitovou strukturou. Srovnání tolerančního a oktahedrálčního faktoru pro běžně používané halogenidové perovskity je uvedeno na obrázku (viz Obrázek 4). Zkreslení perovskitové struktury nejvíce ovlivňují vnější účinky, jako např. teplo nebo oxidační/redukční prostředí [10].



Obrázek 4 Toleranční a oktahedrální faktory halogenidových perovskitových materiálů. Převzato a upraveno z [11]

2.3 Chemické složení perovskitových materiálů

V optoelektronických aplikacích se zpravidla setkáváme s perovskitovými materiály, které obsahují na místě kationtu A organický nebo anorganický jednovazný kationt methylammonium (CH_3NH_3^+ nebo (MA^+)), formamidinium ($\text{HC}(\text{NH}_2)^{2+}$ nebo (FA^+)) nebo Cs^+ . B je dvojjazný kovový kation, obvykle Pb^{2+} nebo Sn^{2+} . Jako aniont X je používán aniont halogenidový (Cl^- , Br^- nebo I^-). Vlastnosti perovskitových materiálů se výrazně liší v závislosti na chemickém složení, které může být organicko-anorganické nebo kompletně anorganické povahy [12].

2.3.1 Organicko-anorganické perovskitové materiály

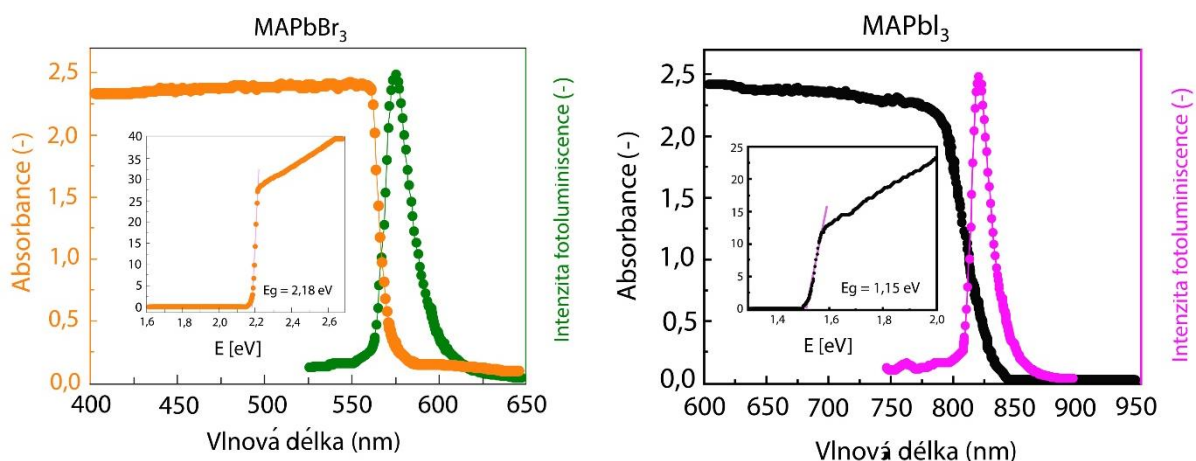
První perovskitový materiál, který na místě velkého kationtu A obsahoval organickou látkou methylammonium (MA) byl objeven v roce 1978 Weberem a Naturforschern. Potom, v devadesátých letech byly zkoumané vrstevnaté organicko-anorganické perovskitové materiály, které vykazovaly silně excitonské charakteristiky a potenciální použití v tranzistorech (TFT) a světelných diodách (LED) [13].

Ve fotovoltaice se organicko-anorganické perovskity začaly aplikovat teprve v roce 2006, kdy MAPbBr_3 byl použit jako senzibilizátor na nanoporézní vrstvě oxidu titaničitého (TiO_2) v Grätzelově článku (barvivem senzibilizovaný článek). Takový článek měl účinnost 2,2 % (Myasaka a kol.).

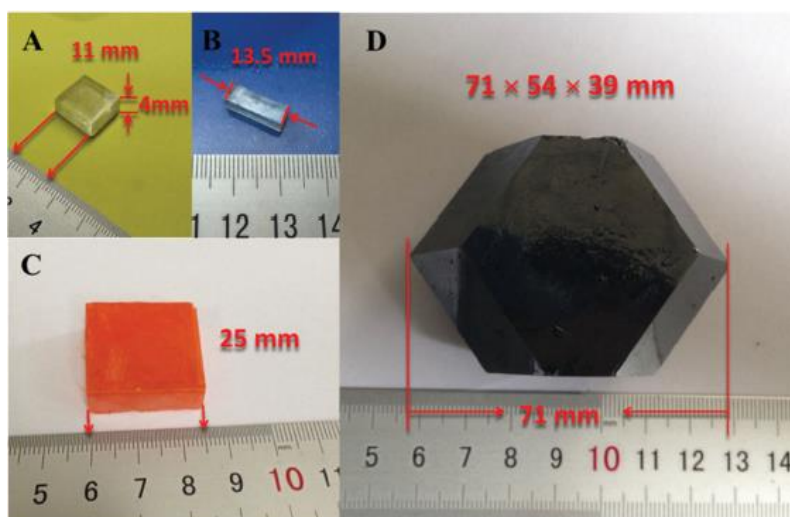
Výměnou Br za I v roce 2009 byla dosažena účinnost přeměny sluneční energie na elektrickou (PCE) 3,8 % [11]. Použitím nanočástic perovskitů (2,5 nm v průměru) na TiO_2 v roce 2011 bylo dosaženo 6,5% účinnosti (Park a kol). Nevýhoda těchto článků byla vysoká citlivost na rozpouštění v polárním roztoku elektrolytu [14]. V dnešní době perovskitové materiály soustavy MAPbX_3 dosahují účinnost přeměny sluneční energie na elektrickou až 22,7 % (dle údajů NREL).

Nejpoužívanější kationt A u organicko-anorganických perovskitových materiálů je methylammonium (MA, CH_3NH_3^+ , $R_{\text{MA}} = 0,18 \text{ nm}$), obvykle ve systému MAPbX_3 (X je Cl^- , Br^- nebo I^-). Při pokojové teplotě se MAPbCl_3 a MAPbBr_3 vyskytují ve kubické struktuře, zatímco MAPbI_3 tvoří především strukturu tetragonální. Substituce MA větším kationtem vede k vyšší symetrii a menší šířce zakázaného pásu. Methylammonium (MA) lze nahradit např. ethylamoniem (EA) nebo formamidiniem (FA), kde $R_{\text{MA}} < R_{\text{FA}} < R_{\text{EA}}$. Nicméně, nahrazení MA nadměrně velkým kationtem, jako je EA ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$), narušuje 3D symetrii, což vede k 2D orthorhombické krystalové struktuře s relativně velkou šířkou zakázaného pásu (2,2 eV pro EAPbI_3) [15].

Absorbance světelného záření perovskitu závisí na halogenidovém iontu, který spolu s dvojmocným kovem tvoří oktaedry v kubické mřížce. Schopnost absorbovat fotony menší energie (větší vlnové délky) roste s rostoucím iontovým poloměrem halogenidu. Z toho plyne, že transparentní krystal MAPbCl_3 bude pohlcovat jenom vysokoenergetické fotony vlnové délky, cca 431 nm. Náhradou chloridového iontu bromidovým se absorbance ve viditelném spektru zlepši a bude tedy oranžový krystal MAPbBr_3 absorbovat fotony nižší energie a větší vlnové délky, cca 547 nm. Nejlepší schopnost absorbovat světelné záření v celém viditelném spektru bude mít černý krystal MAPbI_3 , který absorbuje fotony do vlnové délky až 836 nm (Obrázek 5) [16], [17].

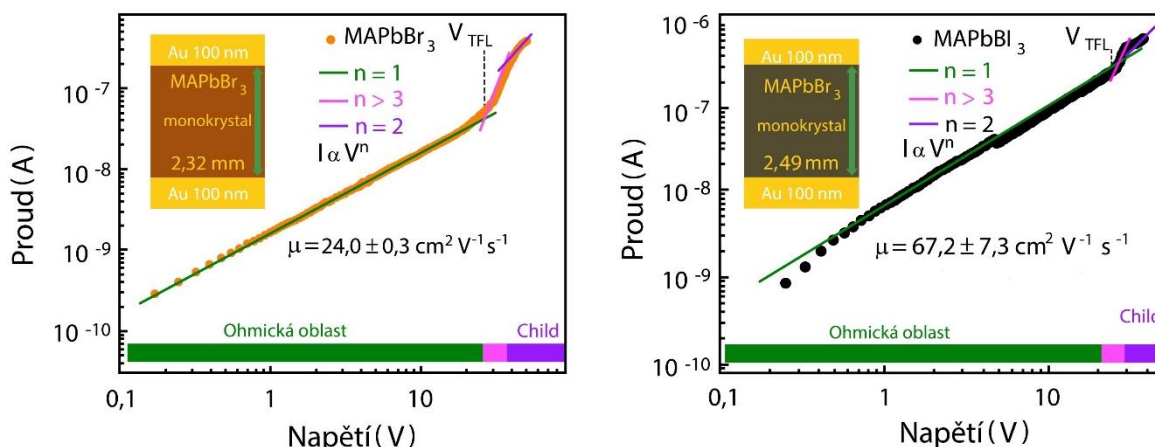


Obrázek 5 Grafy absorbance monokrystalů MAPbBr_3 a MAPbI_3 . Převzato a upraveno z [16]



Obrázek 6 Monokrystaly a) a b) MAPbCl_3 ; c) MAPbBr_3 ; d) MAPbI_3 . Převzato z [17]

Metodou SCLC (viz kapitola 3.4.2) z voltampérové charakteristiky za tmy lze stanovit pohyblivost nosičů náboje μ ($\mu = \mu_p \approx \mu_n$, kde μ_p a μ_n jsou pohyblivost děr a elektronů) monokrystalů MAPbX_3 . Při vyšším napětí vykazují tyto materiály závislost proudu úměrnou druhé mocnině vloženého napětí ($I \propto U^2$), tj. Mott-Gurneyho závislost proudu na vloženém napětí. Z této závislosti lze přímo určit pohyblivost nosičů náboje (viz kapitola 3.4.3). Experimentálně stanovené hodnoty pohyblivosti se v různých literaturách liší. Např. pro monokrystal MAPbBr_3 se hodnoty děrové pohyblivosti pohybují v rozmezí 24,0 až 38,0 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Rozsah hodnot pro monokrystaly MAPbI_3 je mnohem vyšší a to 2,5 až 164 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [16], [19], [20]. Často se proto setkáváme s průměrnou hodnotou pohyblivosti, která je průměrem experimentálně zjištěných pohyblivostí (včetně hodnot zjištěných jinými metodami). Průměrná hodnota děrové pohyblivosti MAPbBr_3 je $(54 \pm 36) \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ a pro MAPbI_3 $(73 \pm 58) \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Jelikož lze předpokládat stejné výsledky při měření μ perovskitů o stejné krystalické struktuře a chemickém složení, tyto rozdíly musí být způsobené nejistotou měření. Z průměrných hodnot děrové pohyblivosti je patrné, že pohyblivost roste s rostoucím atomovým číslem halogenidu [20].



Obrázek 7 Příklad VA charakteristik, ze kterých skupina kolem profesora Bakra pomocí Mott-Gurneyho zákona určila děrovou pohyblivost a hustotu prostorového náboje monokrystalů MAPbBr₃ (vpravo) a MAPbI₃ (vlevo). Převzato a upraveno z [16]

2.3.2 Kompletně anorganické perovskitové materiály

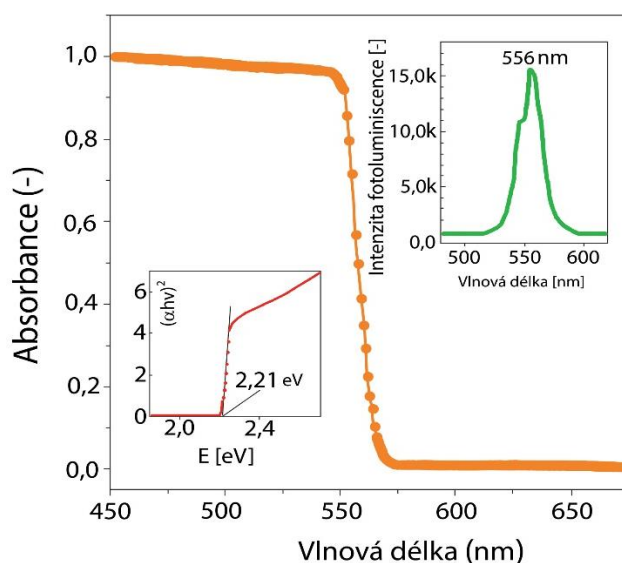
Hlavní nevýhoda organicko-anorganických hybridních perovskitových materiálů je nestabilita a nízká odolnost vůči vzdušné vlhkosti a kyslíku. Proto se v poslední době stále více výzkumných prací zaměřuje na kompletně anorganické perovskitové materiály MPbX₃ (M = K, Rb, a Cs; X = I, Br a Cl), které vykazují mnohem lepší stabilitu a slibné optoelektrické vlastnosti. Tyto materiály mají téměř stejnou účinnost přeměny sluneční energie na elektrickou jako přední perovskitový monokrystal MAPbI₃ [21].

Kompletně anorganické perovskity s nejlepšími optoelektrickými vlastnostmi obsahují na místě kationtu A kationt cesný (Cs⁺), a první takový perovskit byl pozorován Mollerem v roce 1959 [22].

Zkoumáním závislosti velikosti kationtu A na symetrii bylo zjištěno, že menší velikost iontu cesia (Cs⁺) ve srovnání s methylammoniem (MA⁺) způsobuje naklonění oktaedru a v důsledku toho nižší symetrii (menší toleranční faktor). Náhrada methylammonia cesiem proto vede ke zvýšení šířky zákazného pásu, např. 1,73 eV pro CsPbI₃ oproti 1,57 eV pro MAPbI₃ [23].

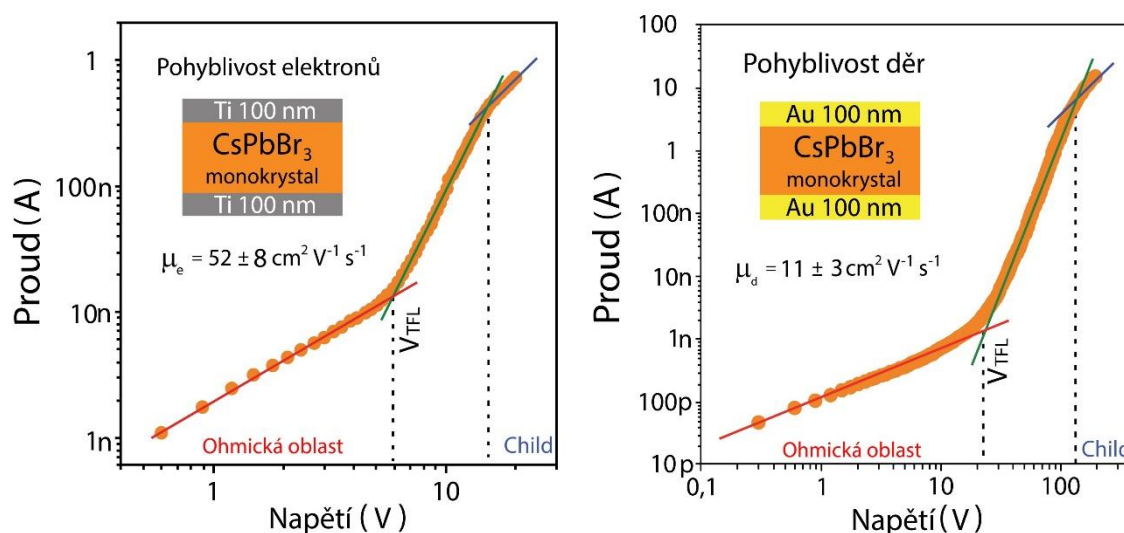
Termodynamická stabilita těchto materiálů závisí na velikosti halogenidu, resp. na poměru velikosti iontového poloměru iontu cesia ($R_{Cs} = 167$ pm) k velikosti iontového poloměru halogenidu který tvoří oktaedry BX₆ ($R_{Cl} = 181$ pm, $R_{Br} = 196$ pm a $R_I = 220$ pm). Čím menší je rozdíl velikosti kationtu cesia a aniontu halogenidu, tím stabilnější je monokrystal, tj. termodynamická stabilita klesá s rostoucím iontovým poloměrem halogenidu. Nicméně, tyto sloučeniny vykazují flexibilitu – schopnost změny krystalických struktur při různých teplotách. Rozsah teplot fázového přechodu CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) závisí na povaze vázaného halogenidu.

Difraktogramy CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ukazují, že tyto sloučeniny existují ve třech různých krystalických strukturách. CsPbCl_3 existuje v orthorhombické struktuře pod 315 K (cca 42 °C), v tetragonální struktuře v rozmezí teplot 315 K až 320 K (42 °C až 47 °C) a v kubické struktuře nad 320 K (cca 47 °C). CsPbBr_3 existuje v orthorhombické struktuře při pokojové teplotě, transformuje se na tetragonální strukturu při 373 K (cca 100 °C), následuje kubická struktura při 403 K (cca 130 °C). CsPbI_3 se vyskytuje v orthorhombické struktuře při pokojové teplotě, pak se zvýšením teploty změní na tetragonální strukturu a při 634 K (cca 360 °C) se transformuje na kubickou strukturu. Studované optoelektrické vlastnosti kompletně anorganických perovsitů jasně ukazují, že nejlepší účinnosti dosahují monokrystaly s nejvyšším stupněm iontové vazby, tedy kubické monokrystaly [21].



Obrázek 8 Závislost absorbance na vlnové délce perovskitu CsPbBr_3 . Převzato a upraveno z [24]

Typickým představitelem kompletně anorganických perovsitů je CsPbBr_3 , který v posledních letech vzbudil značnou pozornost v souvislosti s jeho potenciálním využitím ve fotovoltaických a optoelektronických aplikacích. Za pokojové teploty CsPbBr_3 tvoří oranžové monokrystaly orthorhombické struktury. Šířka zakázaného pásu těchto materiálů je 2,21 eV a absorpční maximum vykazují při 560 nm (Obrázek 8). Předností CsPbBr_3 oproti organicko-anorganickým perovsitům je velký rozdíl koncentrací a pohyblivostí elektronů a děr. Koncentrace elektronů zjištěná metodou SCLC je $1,1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ a jejich pohyblivost $52 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. O řád menší koncentrace děr ($1,4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$) a jejich nízká pohyblivost $11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ brání rekombinaci, která má za následek snížení účinnosti přeměny slunečního záření na elektrickou energii [24].



Obrázek 9 VA charakteristiky monokrystalu CsPbBr₃. Převzato a upraveno z [24]

Zavedením fluoridového iontu do perovskitové struktury CsPbX₃ a zkoumáním fotoelektrických vlastností těchto materiálů bylo zjištěno, že perovskit CsPbF₃ nemá charakteristiky polovodičů a se šířkou zakázaného pásu 5,344 eV se chová spíše jako izolant [23].

2.3.3 Chemická modifikace většího (A) kationtu

Pod chemickou úpravou se rozumí kombinace více různých prvků čili sloučenin, které ve výsledku tvoří jednomocný kationt vhodný ke tvorbě perovskitové struktury. Cílem chemické úpravy A kationtu je dosažení ideální šířky zakázaného pásu (1,3–1,4 eV), zlepšení účinnosti a stability perovskitů. Toto umožňuje kombinace silných individuálních vlastností jednotlivých složek tvořící kationt. První perovskit, který na místě A obsahoval smíšený kationt (MA)_x(FA)_{1-x}PbI₃ byl objeven v roce 2014 (Pellet a kol.). Změnou poměru (MA):(FA) je tak možné dosáhnout účinnosti až 14,9 % [25]. Výhoda těchto materiálů oproti MAPbX₃ je lepší absorpce záření červené oblasti spektra. Kromě kombinace organických kationtu je možné také kombinovat organický kationt s anorganickým. Příkladem takového perovskitu je Cs_x(MA)_{1-x}PbI₃, který má relativně nízkou účinnost a to 7,68 % [26].

Pro dosažení ideální šířky zakázaného pásu, vysoké účinnosti a stability je potřeba nejen chemická úprava kationtu A, ale i B a X složek perovskitových materiálů. Jako jeden z perspektivních perovskitů se jeví MAPb_{0,5}Sn_{0,5}(I_{0,8}Br_{0,2})₃ se šířkou zakázaného pásu 1,35 eV [27].

2.3.4 Toxicita olova a možnosti náhrady jinými kovy

V rozvojových zemích se otrava olovem považuje za jeden z hlavních rizik pro veřejné zdraví. Otrava olovem je obzvláště zákeřným nebezpečím, které může způsobit nezvratné účinky na zdraví. Je známo, že olovo interferuje s několika tělesnými funkcemi a primárně postihuje centrální nervový, hematopoetický, jaterní a renální systém [28].

Všechny prvky, které jsou schopny v oxidačním stavu +2 spolu s halogenidy (Cl^- , Br^- a I^-) tvořit stabilní oktaedry uvnitř krystalické mřížky perovskitu jsou potenciálními kandidáty pro náhradu olova. Mezi tyto prvky patří prvky 14. skupiny, kovy alkalických zemin, přechodové kovy, lanthanoidy a prvky p-bloku. Mnohé z nich vykazují stabilitu v oxidačním stavu +2, ale v důsledku toxicity (Cd^{2+} a Hg^{2+}), radioaktivity nebo velkého energetického rozdílu u šířky zakázaného pásu výsledného perovskitu (Be^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), nejsou vhodné pro použití. Jako nejvhodnější náhrady se jeví cín a germanium, kvůli podobné elektronické konfiguraci a vhodných optoelektronických vlastností [28].

Hlavní nevýhodou použití cínu jako náhrady olova je snadná oxidace Sn^{2+} na Sn^{4+} při laboratorních podmínkách. Oxidace dvojmocného cínu zničí neutrální náboj perovskitové struktury a strukturální stabilitu tvorbou oxidů/hydroxidů cínu a jodidu methylammonia. Avšak, částečná náhrada olovnatého kationtu (Pb^{2+}) kationtem cínatým (Sn^{2+}) v hybridních perovskitech ukázala mnohem lepší účinnost přeměny sluneční energie na elektrickou a lepší stabilitu výsledného perovskitu. Přítomnost cínu ve smíšených kationtových perovskitech umožnila dosažení menší šířky zakázaného pásu a přítomnost olova byla považována za nezbytnou pro zpomalení oxidace Sn^{2+} na Sn^{4+} [28].

Další prvek z 14. skupiny, který vykazuje podobné optické charakteristiky jako olovo je germanium, resp. dvojmocný kationt germania Ge^{2+} . Většina perovskitů, které na místě B kationtu obsahují Ge^{2+} mají velkou šířku zakázaného pásu, tzn. že absorbují jen fotony vyšších energií. Tyto materiály našli využití jako horní absorbéry v tandemových solárních článcích. Pro ionty cesia a methylammonia byla stanoven pokles šířky zakázaného pásu $\text{AGeCl}_3 > \text{AGeBr}_3 > \text{AGeI}_3$ [28].

Čím objemnější je kationt na místě A, tím perovskity AGeX_3 mají větší šířku zakázaného pásu. Z toho plyne, že náhradou cesiového iontu (188 pm) methylammoniem (217 pm) nebo formamidiniem (253 pm) dochází k zvýšení šířky zakázaného pásu [28].

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

kovy alkalických zemin
 přechodné kovy
 prvky p-bloku
 prvky 14. skupiny
 lanthanoidy

Obrázek 10 Prvky, kterým lze nahradit olovo v perovskitech. Převzato a upraveno z [28]

Náhrada olova ostatními prvky nevedla k přípravě vysoce účinných perovskitů, které by vykazovali lepší stabilitu a optoelektrické vlastnosti než perovskity obsahující olovo. Jako nejpravděpodobnější náhrady se stále jeví cín a germanium [28].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Hlavní náplní této části bakalářské práce bylo pěstování krystalů s perovskitovou strukturou, a to hybridního organicko-anorganického perovskitu MAPbBr_3 a kompletně anorganického perovskitu CsPbBr_3 . Nakonec byly porovnány jejich elektrické vlastnosti.

3.1 Použité materiály

3.1.1 Methyllummoniumbromid (MABr)

Methyllummoniumbromid (MABr) je prekurzor pro syntézu organicko-anorganických perovskitů, které se používají v FET, LED a PV. Perovskity typu MAPbBr_3 mají šířku zakázaného pásu 2,3 eV a používají se pro naladění šířky zakázaného pásu smíšených perovskitů. Z tohoto důvodu mohou být perovskity bromidu MAPbBr_3 využívány jako absorbery světla pro fotony s vysokou energií a mohou sloužit jako přední vrstva v tandemových solárních článcích. Perovskity vyrobené z MABr zpravidla poskytují vyšší napětí naprázdno než perovskity vyrobené z methyllummoniumjodidu (MAI) [29].

3.1.2 Bromid cesný (CsBr)

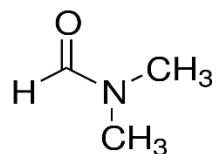
Bromid cesný je ve vodě mírně rozpustná bílá krystalická látka, která se při zahřívání rozkládá na oxid cesný. Většina bromidů kovů je rozpustná ve vodě a používá se při úpravě vody, při chemických analýzách a velmi čistý bromid cesný se používá pro pěstování krystalů (perovskitů) [30].

3.1.3 Bromid olovnatý (PbBr_2)

Bromid olovnatý je ve vodě dobře rozpustná bílá krystalická látka. Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) zařadila bromid olovnatý mezi potenciální karcinogeny (kategorie 2A) [31].

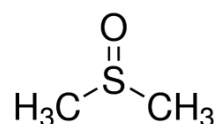
3.1.4 Dimethylformamidium (DMF) a Dimethylsulfoxid (DMSO)

Dimethylformamid (DMF) je bezbarvá kapalina, která je mísitelná s vodou a mnoha dalšími organickými rozpouštědly. Je to rozpouštědlo běžně používané při výrobě polyuretanových vláken, ale používá se také při výrobě perovskitových materiálů, zejména organicko-anorganických. Jedná se o nebezpečné rozpouštědlo a expozice člověka DMF by měla být značně omezena. Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) zařadila DMF mezi potenciální karcinogeny a mnoho zpráv o onemocnění jater bylo spojeno právě s vlivem expozice DMF na lidský organismus [32].



Obrázek 11 Strukturní vzorec dimethylformamidu (DMF) [33]

Dimethylsulfoxid (DMSO) je bezbarvá kapalina, která snadno proniká skrz kůži, následně se vylučuje na povrch jazyka, kde způsobuje česnekovou chuť. DMF a DMSO patří mezi dipolární aprotická rozpouštědla a mají podobné fyzikální vlastnosti. Jsou to rozpouštědla s vysokým bodem varu (154 a 189 °C). Oba jsou vodou mísitelné a vysoce polární látky, které se používají v mnoha podobných aplikacích. Avšak, nejvýznamnějším rozdílem mezi DMSO a DMF je toxicita. DMSO není hepatotoxický, nevyvolává reprodukční problémy a považuje se za bezpečnější látku oproti DMF [34].



Obrázek 12 Strukturní vzorec dimethylsulfoxidu (DMSO). Převzato z [35].

3.2 Postup přípravy krystalů s perovskitovou strukturou

V poslední době byly vyvinuty tři metody přípravy perovskitových krystalů z nasycených roztoků:

1. pomalá krystalizace ochlazením nasycených vodných roztoků uhlovodíků nebo ochlazením roztoků v organickém rozpouštědle
2. krystalizace způsobená změnou polaritu rozpouštědla přidavkem špatného rozpouštědla
3. inverzní teplotní krystalizace (ITC).

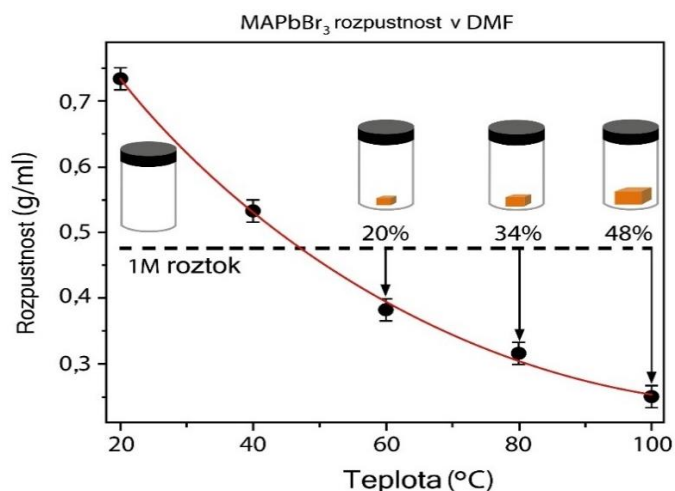
Nejčastěji používaná a nejrychlejší metoda přípravy perovskitů, zejména organicko-anorganických je inverzní teplotní krystalizace (ITC). Metoda je založená na inverzní závislosti rozpustnosti některých organických rozpouštědlech na teplotě (s růstem teploty rozpustnost látek klesá a dochází k nárůstu krystalů, Obrázek 14), celkový růst krystalů nastává během několika hodin. Touto metodou je možné za několik hodin vypěstovat krystaly MAPbX_3 a FAPbX_3 v centimetrovém měřítku, což umožňuje studium jejich vnitřních elektrických a optických vlastností. Vysoce kvalitní CsPbBr_3 a CsPbCl_3 lze získat pouze vysokoteplotní krystalizací z taveniny Bridgmanovou metodou (při teplotách nad 600 °C ve vakuové křemenné trubici za použití vysoce čistých výchozích činidel), zatímco krystaly CsPbX_3 menší kvality (s více defekty) lze získat metodou inverzní teplotní krystalizace (ITC).

Pěstování hybridních organicko-anorganických halogenidových perovskitů ITC metodou je velmi selektivní na výběr rozpouštědla, např. I^- a Br^- vyžadují gama-butyrolakton (GBL) a dimethylformamid (DMF). Například, při pěstování krystalů MAPbBr_3 , je potřeba rozpustit MABr a PbBr_2 (v molárním poměru 1:1) v DMF za vzniku koncentrovaného roztoku při laboratorní teplotě [36], [37].



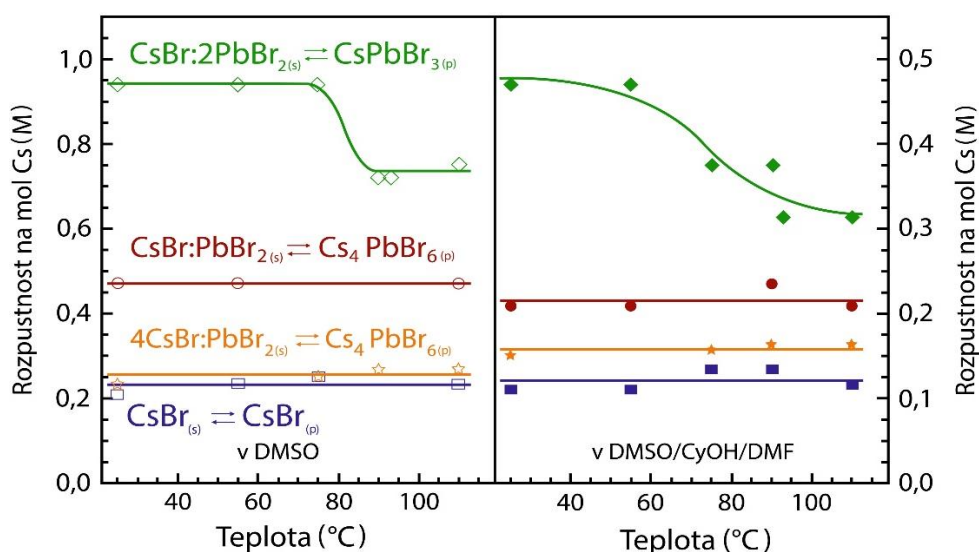
Koncentrovaný roztok se potom postupně zahřívá, dokud rozpustnost neklesne dostatečně aby začaly vypadávat krystaly, obvykle na teploty 80-150 °C. Během 3 hodiny je možné pozorovat růst jednotlivých krystalů na velikost 5 až 7 mm.

Inverzní teplotní krystalizací lze vypěstovat monokrystaly halogenidových perovskitů rychlostí 20 mm³/h, řádově rychleji oproti tradičními technikami [37].



Obrázek 13 Rozpustnost MAPbBr₃ v DMF Převzato a upraveno z [36]

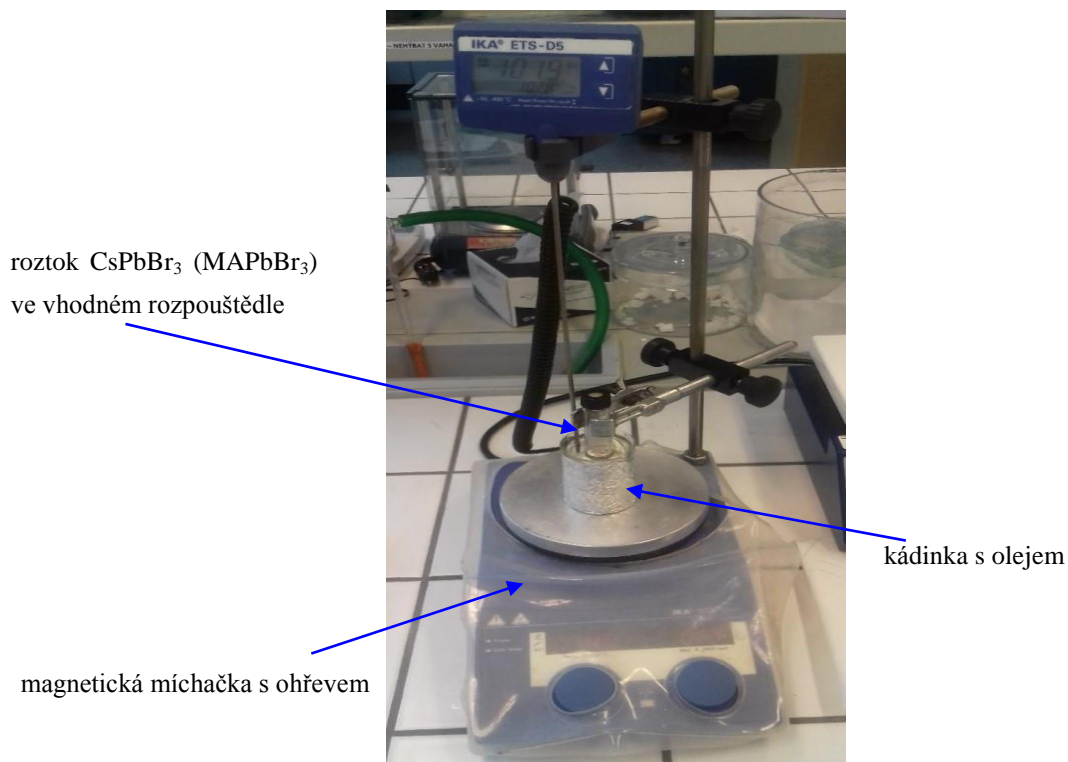
Typické rozpouštědlo pro ITC jako např. DMF je nevhodné pro prekursory CsPbBr₃, tj. dobré rozpouštědlo pro PbBr₂, ale špatné rozpouštědlo pro CsBr. Kromě toho na rozdíl od MABr a PbBr₂, které tvoří jednu sloučeninu MAPbBr₃, je fázový diagram CsBr a PbBr₂ mnohem složitější a mimo tvorbu CsPbBr₃ podporuje tvorbu dalších látek: Cs₄PbBr₆, CsPb₂Br₅ a CsPbBr₃. Proto je nutná pečlivá konstrukce rozpouštědla a stechiometrie (molární poměr CsBr:PbBr₂), aby se umožnila tvorba jenom žádaného CsPbBr₃ a současně potlačení všech ostatních produktů reakce (Obrázek 14) [37].



Obrázek 14 Závislost rozpustnosti CsPbBr₃ na teplotě. Převzato a upraveno [37]

3.2.1 Příprava organicko-anorganického perovskitového materiálu (MAPbBr_3)

Organicko-anorganický perovskitový materiál MaPbBr_3 byl připraven podle článku [37] za použití těchto chemikálií: MABr , PbBr_2 , DMF a ricinového oleje. Aparatura pro přípravu je znázorněna na obrázku (viz Obrázek 15).



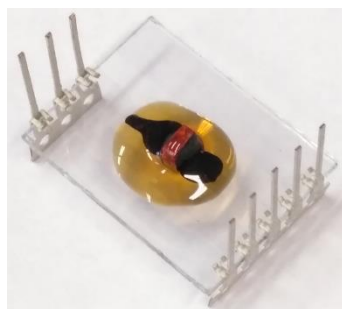
Obrázek 15 Aparatura pro přípravu perovskitových monokrystalů metodou ITC

3.2.2 Příprava kompletně anorganického perovskitového materiálu (CsPbBr_3)

Kompletně anorganický perovskitový materiál CsPbBr_3 byl připraven podle článku [24] za použití těchto chemikálií: CsBr , PbI_2 , DMSO a ricinového oleje. Aparatura pro přípravu CsPbX_3 je stejná jako aparatura pro přípravu MAPbBr_3 (Obrázek 15).

3.2.3 Finalizace vzorků pro elektrická měření

Monokrystal se pomocí oboustranné lepicí pásky přilepí na speciální substrát se vzorovanými elektrodami od firmy Ossila (sklo-ITO substráty s využitím v elektronice a fotonice, ITO – směsný oxid indium a cín) a na dvou protilehlých stranách nakontakuje pomocí uhlíkové vodivé pasty. Následuje zapouzdření vzorku epoxidem (EE1 epoxid od firmy Ossila) (zamezení mechanickému poškození a kontaktu vzorku s relativní vzdušnou vlhkostí). Ossila substráty se nakonec nakontakují pomocí elektricky vodivých nožek od firmy Ossila pro příslušné sklo-ITO substráty. Takováto struktura je poté připravena pro elektrická měření.

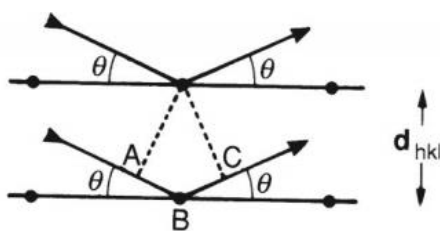


Obrázek 16 Připravený vzorek (MAPbBr_3) k měření elektrických vlastností

3.3 Rentgenová difrakce

Ke studiu uspořádání stavebních částic v pevných látkách se výhradně používá metoda rentgenové (RTG) práškové difrakce. Tato metoda využívá rentgenové záření, jehož vlnová délka odpovídá meziatomovým vzdálenostem ve většině struktur pevných látek (řádu jednotek Å, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), a proto může při jeho dopadu docházet k difrakci na elektronech jednotlivých atomů. Následnou analýzou difrakčního obrazce (difraktogramu) lze stanovit strukturní charakteristiky a rozmístění stavebních částic v krystalové mřížce pevné fáze. Rentgenová difrakce se používá v celé řadě analytických metod, např. pro fázovou analýzu, strukturní analýzu, studium tenkých vrstev, analýzu textur a výzkum nanomateriálů. Na strukturní roviny dopadá primární RTG svazek pod úhlem θ a jednotlivé atomy rozptylují tento svazek ve všech směrech.

Aby došlo ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření musí být dráhový rozdíl difraktovaných (rozptýlených) paprsků na jednotlivých strukturních rovinách roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého RTG záření. Na obrázku (viz Obrázek 17) jsou znázorněné dvě strukturní roviny.



Obrázek 17 Systém strukturních rovin, kde d_{hkl} je mezirovinová vzdálenost (hkl jsou symboly definující orientaci roviny vzhledem k souřadnému systému) [38]

Dráhový rozdíl sousedních RTG paprsků lze popsat rovnicí:

$$(AB + BC) = (d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta) = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (4)$$

Pro konstruktivní interference platí:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta, \quad (5)$$

kde n je řád difrakce, λ je vlnová délka (dána materiálem rentgenky), d_{hkl} je mezirovinná vzdálenost a θ je úhel mezi směrem difraktovaného záření a strukturními rovinami (měřená veličina). V roce 1912 byla odvozena rovnice (5) též známá jako Braggova rovnice. byla odvozena otcem a synem Bragg.

V průběhu měření se vzorek otáčí úhlovou rychlostí θ a detektor úhlovou rychlostí 2θ . Detektor zaznamená zvýšení intenzity difraktovaného svazku, v případě že dojde na libovolné strukturní rovině ve vzorku ke splnění Braggovy rovnice. Výsledkem měření je graf závislosti intenzity difrakčního záření na poloze detektoru (zpravidla ve stupních 2θ) – difraktogram. Poloha difrakcí je dána velikostí, tvarem a prostorovým uspořádáním základní buňky λ . Intenzita difrakcí závisí na interakci fotonů s elektronovou konfigurací základní buňky λ a tvar difrakčních píků je dán fyzikální vlastností materiálu (např. krystalinitou) – ideálně je to velmi úzký pík [38], [39].

3.4 Elektrická charakterizace perovskitových materiálů

3.4.1 Voltampérová charakteristika

Voltampérová charakteristika, neboť graf závislost proudu na přiloženém napětí slouží k popisu chování perovskitů. Pokud je perovskit osvětlen, vykazuje dva druhy typického chování: fotovodivost (snížený odpor oproti stavu bez osvětlení) a fotovoltaický jev (generace elektrického proudu). Pro úplnou charakterizaci elektrického chování perovskitů je proto nutné změřit závislost proudu na přiloženém napětí za světla a za tmy [40].

Elektronická součástka, která je tvořena kombinací dvou polovodivých materiálu (jedním s převažující děrovou vodivostí – tj. polovodič typu P, druhým s převažující elektronovou vodivostí – tj. polovodič typu N) a obsahuje PN přechod se nazývá dioda. Dioda většinou slouží k usměrňování elektrického proudu. Speciální případ diody, která obsahuje pouze jeden typ polovodiče nazývá se Schottkyho dioda. Elektrický proud protékající přes Schottkyho diodu je usměrňován přechodem polovodič typu N – kov.

Diodou může protékat proud v závěrném nebo propustném směru. V závěrném směru diody protéká velmi malý proud, však v případě příliš vysokého napětí dojde k průrazu, množství elektrického proudu se zvýší a dojde ke zničení diody. V propustném směru při nízkém napětí diodou protéká velmi malý proud. Po překročení tzv. prahového napětí VA charakteristika rapidně roste. Prahové napětí závisí na typu materiálu a konstrukci diody – u běžně používaných křemíkových diod dosahuje přibližně 0,6 V. Výsledná VA charakteristika diody je znázorněna na obrázku (viz Obrázek 18). Proud protékající diodou je vyjádřen jako funkce napětí:

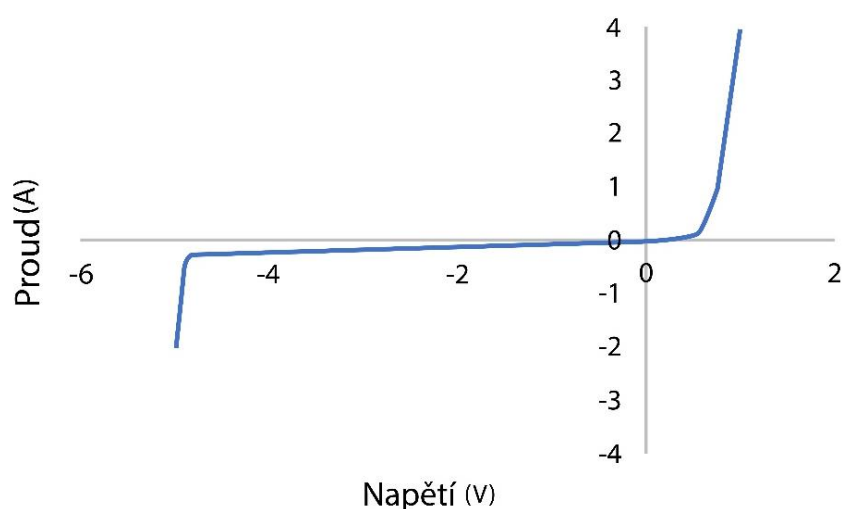
$$I_D = I_0 \left(e^{\frac{q(U+IR_s)}{kT}} - 1 \right), \quad (6)$$

kde I je výsledný proud protékající diodou, I_0 je saturační proud, q je elementární náboj ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C), k je Boltzmannova konstanta ($1,381 \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹), T je teplota článku v Kelvinech a U je napětí mezi svorkami diody [40].

Jedná se o zjednodušený model, který je platný pouze pro ideální diodu. Pro reálné chování je nutné jmenovatel rozšířit o faktor ideality n , který nabývá hodnot mezi 1 a 2. Faktor ideality se zvyšuje s klesajícím proudem. Po rozšíření jmenovatele dostáváme rovnici (7):

$$I_D = I_0 \left(e^{\frac{q(U + IR_s)}{nkT}} - 1 \right). \quad (7)$$

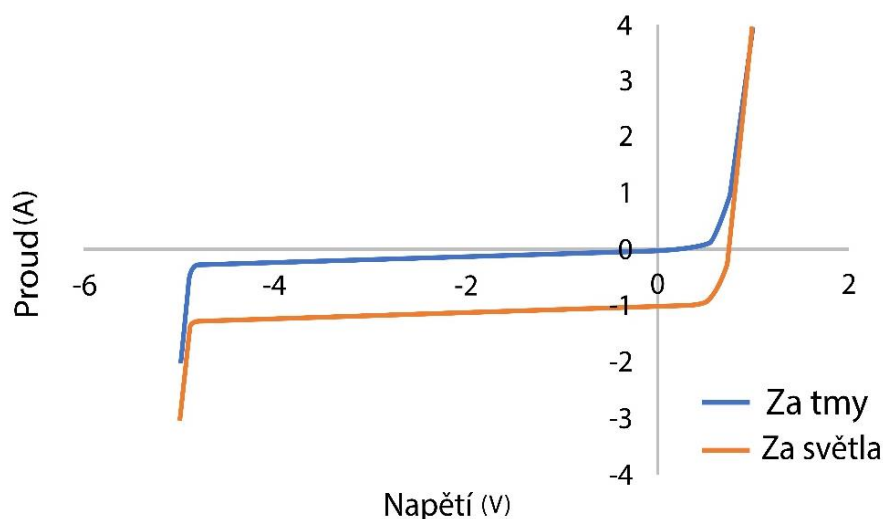
Z rovnice (7) je zřejmé, že zvyšující se teplota snižuje prahové napětí diody[40].



Obrázek 18 VA charakteristika diody

Polovodičová součástka s PN přechodem, upravená tak, aby do oblasti PN přechodu mohlo dopadat elektromagnetické záření se nazývá fotodioda. Fotodioda, na kterou nedopadá elektromagnetické záření, tedy neosvětlená fotodioda se v obvodu chová stejně jako klasická dioda.

Po osvětlení fotodiody voltampérová charakteristika začne stoupat více strmě a posune se směrem k záporným hodnotám na ose proudu. Vlivem fotovoltického efektu se fotodioda po osvětlení stává zdrojem elektrického proudu [41].



Obrázek 19 VA charakteristika fotodiody za tmy a za světla

3.4.2 Impedanční spektroskopie, stanovení dielektrické permitivity

Perovskitové materiály mají dielektrický charakter, tj. schopnost se polarizovat v elektrickém poli. Pro popis dielektrických vlastností obvykle bývá používána metoda impedanční spektroskopie. Impedanční či dielektrická spektroskopie se zabývá studiem frekvenčních odezev střídavých elektrických proudů a slouží ke studiu dielektrických vlastností prostředí jako funkce frekvence. Tato metoda je založena na interakci vnějšího pole s elektrickými dipólovými momenty vzorku a slouží k měření a analýze jedné nebo více impedančních funkcí: Z (impedance), Y (admittance), M (modulární funkce), ϵ (dielektrická permitivita) [42].

Dielektrická permitivita vyjadřuje kolikrát se elektrická síla zmenší v případě, že tělesa s elektrickým nábojem jsou místo ve vakuu umístěna v látkovém prostředí. Je to tehdy materiálová konstanta, kterou lze určit měřením kapacity kondenzátoru složeného z dvě vodivé elektrody mezi které je vložen dielektrikum, např. monokrystal s perovskitovou strukturou. Kapacita kondenzátoru závisí na permitivitě je podle vztahu:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}, \quad (8)$$

odkud plyne

$$\epsilon_r = \frac{Cd}{\epsilon_0 S}, \quad (9)$$

kde ϵ_r je dielektrická permitivita, C je kapacita, ϵ_0 je permitivita vakua, S aktivní plocha elektrody a d je vzdálenost mezi elektrodami (tloušťka vzorku).

3.4.3 Stanovení pohyblivosti nosičů náboje v perovskitech (SCLC metoda)

Metoda SCLC (z anglického space charge limited current), tj. POPN (proudy omezené prostorovým nábojem) je nejběžněji používaná metoda k stanovení pohyblivosti nosičů náboje (elektron a děr) v monokrystalech s perovskitovou strukturou. Voltampérová charakteristika měřená za tmy metodou SCLC je rozdělena na dvě oblasti:

Ohmickou (lineární) oblast – protékající proud je úměrný vloženému napětí ($I \propto U$), ze které lze určit elektrickou vodivost (σ) perovskitů. Tato část se vyskytuje při nízkém napětí.

Oblast SCLC (Childova oblast) – v této oblasti proud protékající monokrystalem je úměrný druhé mocnině proudu, $I \propto U^2$. Z této závislosti lze experimentálně stanovit pohyblivost nosičů náboje (μ). Tato oblast se vyskytuje při vyšším napětí.

V oblasti, kde $I \propto U^2$ platí Mott-Gurneyho rovnice, která definuje proudovou hustotu materiálu J o tloušťce L , vloženého mezi ohmické kontakty

$$J_D = \frac{9}{8} \mu \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{U^2}{L^3}, \quad (10)$$

kde μ je pohyb volných nosičů materiálu, ε_r je dielektrická konstanta materiálu, ε_0 je permitivita vakua, U je přiložené předpětí a L je tloušťka.

Z rovnice (10) lze vyjádřit pohyblivost volných nosičů náboje

$$\mu = \frac{8J_D L^3}{9\varepsilon_r \varepsilon_0 U^2}. \quad (11)$$

Metodu SCLC lze použít i ke zkoumání závislosti pohyblivosti nosičů náboje (μ) na krystalické struktuře perovskitu. Avšak, metoda je použitelná pouze pro perovskity s vnitřní hustotou náboje nižší než 10^{14} cm^{-3} [43].

3.4.4 Přístroje použité na měření elektrických vlastností perovskitů

K určení závislosti proudu na přiloženém napětí, tj. k určení voltampérových charakteristik připravených monokrystalů byl použit sluneční simulátor LOT-Oriel L S0916 (Obrázek 20, vlevo). Pomocí stanovených voltampérových charakteristik a permitivity následně byly určeny děrové pohyblivosti MAPbBr₃ a CsPbBr₃ za tmy a za světla.

Na měření dielektrické permitivity byl použit Impedance Analyzer SI1260 (Obrázek 20, vpravo). Tento přístroj umožňuje stanovení více elektrických vlastností daného materiálu závislých na frekvenci střídavého proudu a jeho cena se pohybuje okolo 10 000 eur.



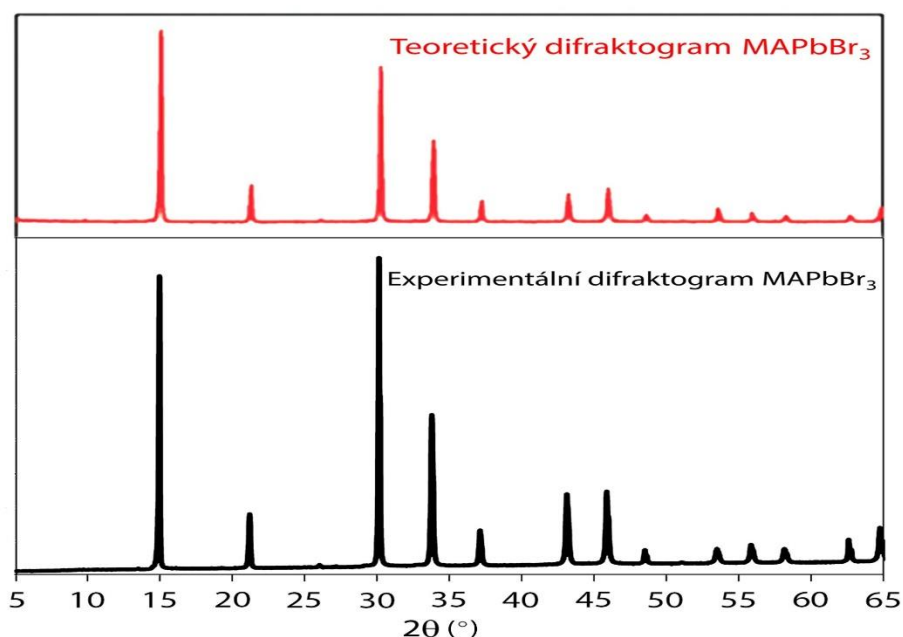
Obrázek 20 Sluneční simulátor LOT-Oriel L S0916 (vlevo), impedance analyzer SI 1260 (vpravo)

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

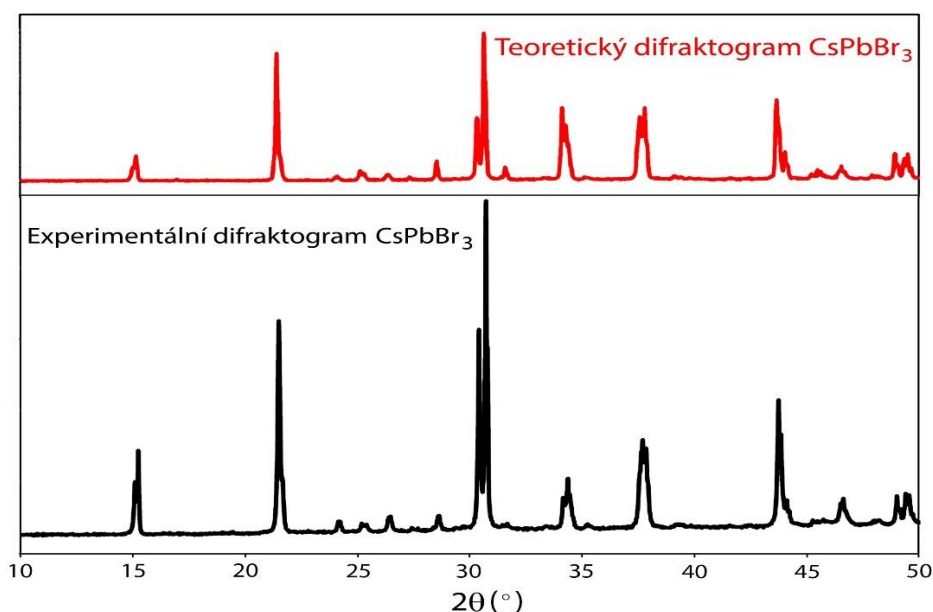
4.1 Rentgenová difrakce

Metodou rentgenové difrakce (XRD) byly určeny difraktogramy monokrystalů MAPbBr_3 a CsPbBr_3 . Porovnáním teoretických a experimentálně určených difraktogramů bylo zjištěno, že připravený monokrystal MAPbBr_3 byl tvořen jednotkovými buňkami kubické struktury, resp. že připravený monokrystal CsPbBr_3 byl tvořen jednotkovými buňkami orthorhomibické struktury (Obrázek 1, Obrázek 21, Obrázek 22).

Menší rozdíly (píky: $2\theta = 15^\circ$, $2\theta = 34^\circ$, $2\theta = 44^\circ$) v teoretickém a experimentálním difraktogramu monokrystalu CsPbBr_3 ukazují na vzniklé defekty uvnitř krystalické mřížky. Větší rozdíl iontových poloměru kationtu A a halogenidu X u monokrystalu CsPbBr_3 ($R_{\text{Cs}} = 167$ pm a $R_{\text{Br}} = 196$ pm) způsoboval deformace vazeb A-X, které pak vedly k naklonění oktaedrů BX_6 . Podobné defektivitu krystalické mřížky byly znázorněny na obrázku (viz Obrázek 3). V důsledku malého iontového rozdílu jednomocného kationtu A a halogenidu X u monokrystalu MAPbBr_3 ($R_{\text{MA}} = 180$ pm a $R_{\text{Br}} = 196$ pm) nedošlo k naklonění oktaedrů BX_6 a porušení kubické struktury. Vzniklé defekty uvnitř krystalické mřížky zvyšují intenzitu rekombinace elektronů a děr, snižují stupeň iontové vazby B-X a snižují děrovou pohyblivost připravených monokrystalů.



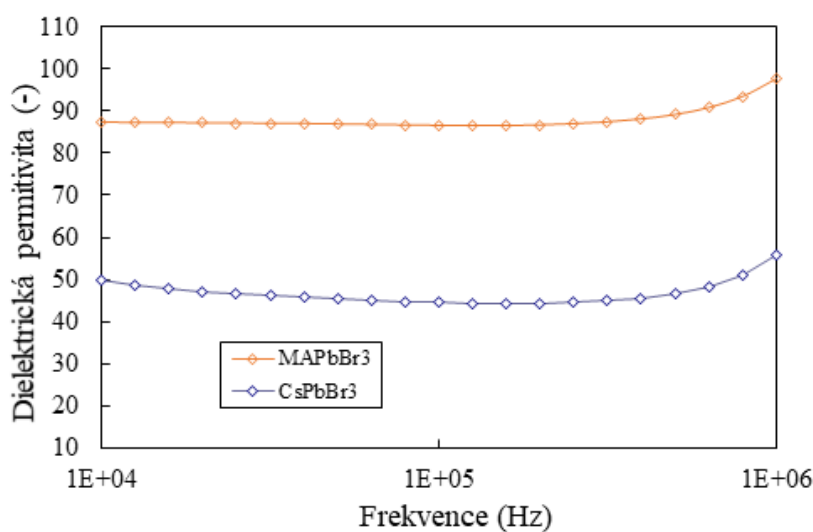
Obrázek 21 Teoretický a experimentálně určený difraktogram monokrystalu MAPbBr_3 . Převzato a upraveno z [17]



Obrázek 22 Teoretický a experimentálně určený difraktogram monokrystalu CsPbBr_3 . Převzato a upraveno z [44]

4.2 Impedanční spektroskopie

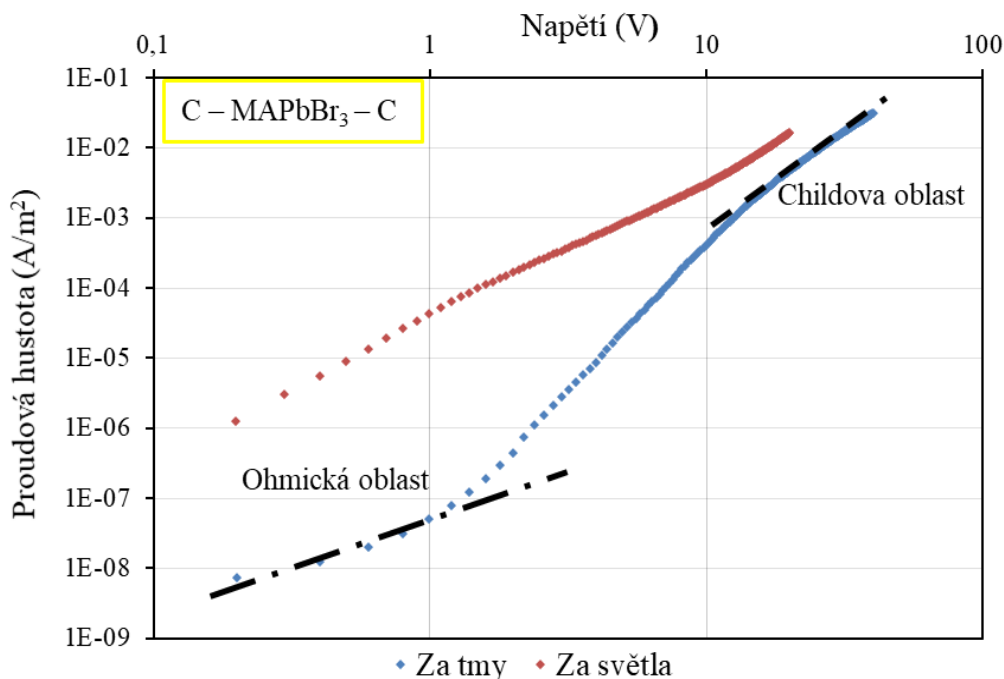
Metodou impedanční spektroskopie byla změřena závislost kapacity na frekvenci střídavého proudu, která pak následně pomocí rovnice (9) byla přepočtena na závislost dielektrické permitivity na frekvenci (Obrázek 23), kde $S = 7,73 \text{ mm}^2$ a $d = 1,23 \text{ mm}^2$ pro monokrystal MAPbBr_3 a $S = 2,87 \text{ mm}^2$ a $d = 0,52 \text{ mm}$ pro monokrystal CsPbBr_3 . Za dielektrické permitivity monokrystalů byly považovány průměrné hodnoty ve frekvenčním rozsahu 10^4 až 10^6 Hz, tedy $\epsilon_r = 89,19$ pro monokrystal MAPbBr_3 a $\epsilon_r = 46,67$ pro monokrystal CsPbBr_3 . Stanovené permitivity byly potom použity ke stanovení pohyblivosti nosičů náboje podle rovnice (11).



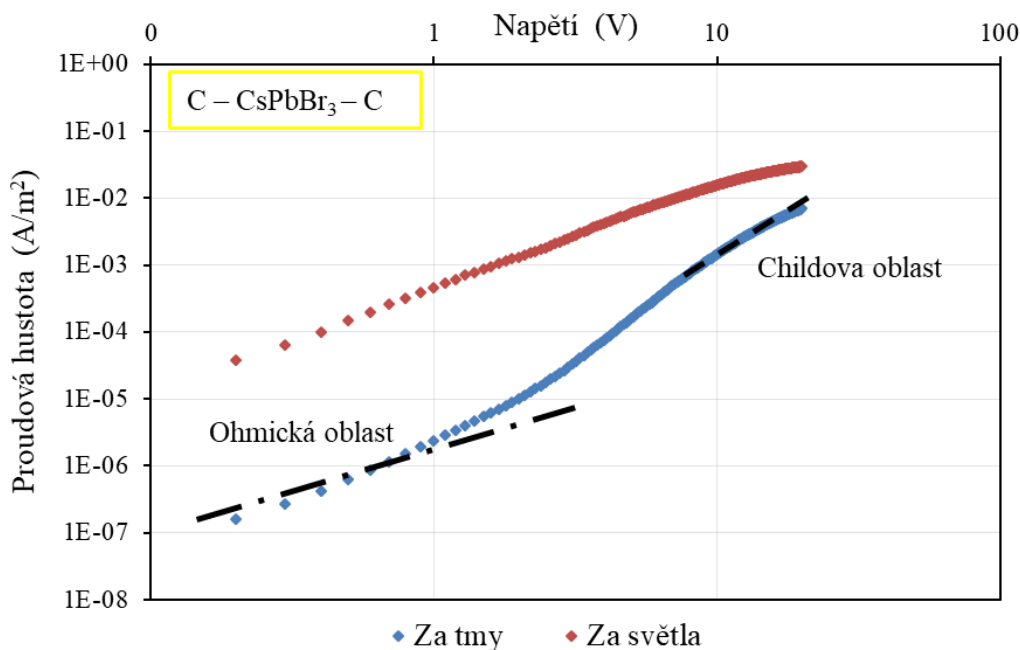
Obrázek 23 Závislost dielektrické permitivity monokrystalu MAPbBr_3 na frekvenci střídavého proudu

4.3 Voltampérová charakteristika, SCLC a stanovení pohyblivosti děr

Na slunečním simulátoru byla naměřena závislost proudu na napětí (voltampérová charakteristika) za a bez osvětlení. Naměřené hodnoty proudu potom byly přepočteny na jednotku plochy (proudovou hustotu) pro jednotlivé krystaly (Obrázek 24 a Obrázek 25).



Obrázek 24 VA charakteristika monokrystalu MAPbBr₃ za tmy a za světla



Obrázek 25 VA charakteristika monokrystalu CsPbBr₃ za tmy a za světla

Ze závislosti proudové hustoty na napětí pomocí Mott-Gourneyho zákona dle rovnice (11) byly určeny děrové pohyblivosti monokrystalů za tmy a za světla. Děrová pohyblivost připraveného monokrystalu MAPbBr₃ za tmy byla stanovena na 0,46 cm²V⁻¹s⁻¹ a za světla 0,82 cm²V⁻¹s⁻¹. Děrová pohyblivost připraveného monokrystalu CsPbBr₃ za tmy byla 0,06 cm²V⁻¹s⁻¹ a za světla 0,58 cm²V⁻¹s⁻¹. Z obrázků (viz Obrázek 24 a Obrázek 25) je dále zřejmé, že perovskitové monokrystaly MAPbBr₃ a CsPbBr₃ generovaly za světla vyšší proudy než za tmy při stejném napětí, čímž skutečně byla potvrzena fotovodivost těchto materiálů. Při nízkém napětí (0,2 až 1 V) za tmy a za světla byla závislost proudu na přiloženém napětí lineární, ohmická oblast. Při středním napětí (1 až 9,5 V pro MAPbBr₃ a 1 až 4,8 V pro CsPbBr₃) za tmy lze pozorovat vícemocnou závislost proudu na napětí, tzv. monenergetickou past. V případě monokrystalu MAPbBr₃ byla tato závislost skutečně vícemocná, zatímco v případě CsPbBr₃ byla téměř úměrná druhé mocnině napětí. Tato závislost při středním napětí byla pravděpodobně způsobena defektivitou krystalické mřížky monokrystalu CsPbBr₃. Při vyšším napětí (více než 9,8 V pro MAPbBr₃ a více než 4,8 V pro CsPbBr₃) za tmy a za světla byla závislost proudu na napětí přímo úměrná druhé mocnině napětí (Childová oblast). Právě z této Childovy oblasti byly určeny pomocí Mott-Gourneyho zákona děrové pohyblivosti μ_d obou typů monokrystalů.

Při osvětlení dojde u obou typů monokrystalů k fotogeneraci volných nosičů náboje (děr) a Fermiho hladina se posune (zmenší se aktivační energie) směrem k transportnímu pásu, v našem případě až do Childovy oblasti (tj. V-A charakteristika je v celém měřeném rozsahu napětí přibližně úměrná U²). Dosažené výsledky děrové pohyblivosti (za tmy a za světla) pro monokrystaly MAPbBr₃ a CsPbBr₃ jsou shrnuty v tabulce níže (viz Tabulka 1).

Tabulka 1 Shrnutí dosažených výsledků

	MAPbBr ₃	CsPbBr ₃
Dielektrická permitivita, ϵ_r (-)	89,19	46,67
Děrová pohyblivost za tmy, μ_d (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	0,46	0,06
Děrová pohyblivost za světla, μ_d (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	0,82	0,58

Porovnáním získaných výsledků s pohyblivostmi těchto materiálů z literatury (viz kapitola 2.3.1 a kapitola 2.3.2) je zřejmé, že zatímco v literatuře se pohyblivosti pohybují řádově v desítkách cm²V⁻¹s⁻¹, tak v našem případě jsou to pouze přibližně necelé jednotky cm²V⁻¹s⁻¹. Rozdíly by mohly být způsobeny nekvalitou připravených monokrystalů (nehomogenity, defektivity krystalických mřížek) nebo jejich velikostmi. Pro lepší porovnání bylo by vhodné připravit řádu monokrystalů přibližných velikostí a analyzovat jejich elektrické vlastnosti za stejných podmínek. Je důležité si povšimnout, že struktura vzorků C-PVSK-C vs Au-PVSK-Au se liší elektrodami, v našem případě byly použity uhlíkové elektrody a v literatuře zlaté. Pro získání přesnějších výsledků by bylo vhodné porovnat hodnoty pohyblivosti při použití zlatých elektrod, případně i dalších vodivých materiálů. Této problematice a problematice vlivu různých metod měření na pohyblivost nosičů náboje perovskitových monokrystalů bych se mohl dále věnovat v navazujícím magisterském studiu.

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá studiem strukturních a elektrických vlastností perovskitových materiálů. Cílem této práce bylo charakterizovat děrovou pohyblivost monokrystalů MAPbBr_3 a CsPbBr_3 připravených metodou inverzní teplotní krystalizace (ITC). V teoretické části této práce byly popsány fyzikálně-chemické vlastnosti a možnosti modifikace perovskitových materiálů. Dále byly zpracovány rešerše o pohyblivosti nosičů náboje organicko-anorganických a kompletně anorganických perovskitů. V experimentální části byl popsán postup přípravy monokrystalů MAPbBr_3 a CsPbBr_3 metodou inverzní teplotní krystalizace a následně byly tyto typy krystalů syntetizovány. Dále byly uvedeny základní principy rentgenové difrakce, imedanční spektroskopie a metody stanovení pohyblivosti nosičů náboje pomocí SCLC metody. Při kontaktování a měření krystalů byl použit uhlíkový kontakt (viz kapitola 3.2.3). V souhrnné tabulce (viz Tabulka 1) byly shrnuty dosažené výsledky měření elektrických vlastností. Děrová pohyblivost za tmy u monokrystalu MAPbBr_3 byla stanovena na $0,46 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, za světla pak na $0,82 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. V případě monokrystalu CsPbBr_3 byla tato pohyblivost určena na $0,06 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ za tmy a $0,58 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ za světla. Organicko-anorganický monokrystal MAPbBr_3 vykazoval menší defektivitu krystalické mřížky a lepší elektrické vlastnosti (vyšší děrové pohyblivosti za tmy a za světla) než kompletně anorganický monokrystal CsPbBr_3 připraven stejnou metodou. Bylo prokázáno, že velmi levnou a rychlou metodou inverzní teploty krystalizace lze připravit fotocitlivé materiály vhodné ke zkoumání vlastností základních stavebních jednotek perovskitových solárních článků.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Lectures in CRYSTAL STRUCTURE. iLectureOnline [online]. iLectureOnline [cit. 2019-03-10]. Dostupné z: <http://www.ilectureonline.com/lectures/subject/CHEMISTRY/12/96>
- [2] TILLEY, R. J. D. Crystals and crystal structures. Hoboken, NJ: John Wiley, c2006. ISBN 978-0470018217.
- [3] ROSE, Gustav. De perowskite, fossili novo. De novis quibusdam fossilibus quae in Montibus Uraliis inveniuntur. Berlin: AG Schade, 1839, 3-5.
- [4] WENK, Hans-Rudolf a. G BULAKH. Minerals: their constitution and origin. New York: Cambridge University Press, 2004. ISBN 978-0-521-52958-7.
- [5] BHALLA, A.S., Ruyan GUO a Rustum ROY. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. Materials Research Innovations [online]. 2016, 4(1), 3-26 [cit. 2019-02-23]. DOI: 10.1007/s100190000062. ISSN 1432-8917.
Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1007/s100190000062>
- [6] Perovskite Materials. Xi'an Polymer Light Technology Corp. [online]. Weiyang District, Xi'an, P.R. China.: Xi'an Polymer Light Technology [cit. 2019-03-10]. Dostupné z: <http://www.p-oled.cn/product/showproduct.php?lang=en&id=136>
- [7] LUFASO, Michael W. a Patrick M. WOODWARD. Jahn–Teller distortions, cation ordering and octahedral tilting in perovskites. Acta Crystallographica Section B Structural Science [online]. 2004, 60(1), 10-20 [cit. 2018-12-10]. DOI: 10.1107/S0108768103026661. ISSN 0108-7681. Dostupné z: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108768103026661>
- [8] NIU, Guangda, Xudong GUO a Liduo WANG. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. Journal of Materials Chemistry A [online]. 2015, 3(17), 8970-8980 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1039/C4TA04994B. ISSN 2050-7488.
Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4TA04994B>
- [9] SONG, Nayoung, James M. RONDINELLI a Bog G. KIM. Noncentrosymmetric structural transitions in ultrashort ferroelectric $A\text{GaO}_3 / A'\text{GaO}_3$ superlattices. Physical Review B [online]. 2015, 91(13) [cit. 2019-03-12]. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.134104. ISSN 1098-0121.
Dostupné z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.134104>
- [10] LI, Chonghea, Xionggang LU, Weizhong DING, Liming FENG, Yonghui GAO a Ziming GUO. Formability of ABX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) halide perovskites. Acta Crystallographica Section B Structural Science [online]. 2008, 64(6), 702-707 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.1107/S0108768108032734. ISSN 0108-7681. Dostupné z: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108768108032734>
- [11] CHEN, Qi, Nicholas DE MARCO, Yang (Michael) YANG, et al. Under the spotlight: The organic–inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. Nano Today [online]. 2015, 10(3), 355-396 [cit. 2019-04-02].
DOI: 10.1016/j.nantod.2015.04.009. ISSN 17480132.
Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1748013215000560>
- [12] MITZI, D. B., K. CHONDROUDIS a C. R. KAGAN. Organic-inorganic electronics. IBM Journal of Research and Development. 2001, 45(1), 29-45. DOI: 10.1147/rd.451.0029. ISSN 0018-8646. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5389081/>

- [13] GREEN, Martin A., Anita HO-BAILLIE a Henry J. SNAITH. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics* [online]. 2014, 8(7), 506-514 [cit. 2019-02-24]. DOI: 10.1038/nphoton.2014.134. ISSN 1749-4885.
Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nphoton.2014.134>
- [14] IM, Jeong-Hyeok, Chang-Ryul LEE, Jin-Wook LEE, Sang-Won PARK a Nam-Gyu PARK. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale* [online]. 2011, 3(10) [cit. 2019-02-23]. DOI: 10.1039/c1nr10867k. ISSN 2040-3364.
Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1nr10867k>
- [15] MITZI, David B. Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials. KARLIN, Kenneth D., ed. *Progress in Inorganic Chemistry* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 1999, 2007-03-09, s. 1-121 [cit. 2019-02-23]. *Progress in Inorganic Chemistry*. DOI: 10.1002/9780470166499.ch1. ISBN 9780470166499. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470166499.ch1>
- [16] SAIDAMINOV, Makhsud I., Ahmed L. ABDELHADY, Banavoth MURALI, et al. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. *Nature Communications* [online]. 2015, 6(1) [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1038/ncomms8586. ISSN 2041-1723.
Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/ncomms8586>
- [17] LIU, Yucheng, Zhou YANG, Dong CUI, et al. Two-Inch-Sized Perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Crystals: Growth and Characterization. *Advanced Materials* [online]. 2015, 27(35), 5176-5183 [cit. 2019-03-12]. DOI: 10.1002/adma.201502597. ISSN 09359648.
Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201502597>
- [18] SHI, D., V. ADINOLFI, R. COMIN, et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science* [online]. 2015, 347(6221), 519-522 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1126/science.aaa2725. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.aaa2725>
- [19] DONG, Qingfeng, Yanjun FANG, Yuchuan SHAO, Padhraic MULLIGAN, Jie QIU, Lei CAO a Jinsong HUANG. Electron-hole diffusion lengths 175 μm in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals. *Science* [online]. 2015, 347(6225), 967-970 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1126/science.aaa5760. ISSN 0036-8075.
Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aaa5760>
- [20] HERZ, Laura M. Charge-Carrier Mobilities in Metal Halide Perovskites: Fundamental Mechanisms and Limits. *ACS Energy Letters* [online]. 2017, 2(7), 1539-1548 [cit. 2019-03-18]. DOI: 10.1021/acsenenergylett.7b00276. ISSN 2380-8195.
Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenenergylett.7b00276>
- [21] ZHANG, Mingzhi, Zhiping ZHENG, Qiuyun FU, et al. Growth and characterization of all-inorganic lead halide perovskite semiconductor CsPbBr_3 single crystals. *CrystEngComm* [online]. 2017, 19(45), 6797-6803 [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1039/C7CE01709J. ISSN 1466-8033.
Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7CE01709J>

- [22] MØLLER, CHR. KN. Crystal Structure and Photoconductivity of Cæsium Plumbobalides. *Nature* [online]. 1958, 182(4647), 1436-1436 [cit. 2019-02-24]. DOI: 10.1038/1821436a0. ISSN 0028-0836. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/1821436a0>
- [23] EPERON, Giles E., Samuel D. STRANKS, Christopher MENELAOU, Michael B. JOHNSTON, Laura M. HERZ a Henry J. SNAITH. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science* [online]. 2014, 7(3) [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1039/c3ee43822h. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ee43822h>
- [24] SAIDAMINOV, Makhsud I., Md Azimul HAQUE, Jawaher ALMUTLAQ, et al. Inorganic Lead Halide Perovskite Single Crystals: Phase-Selective Low-Temperature Growth, Carrier Transport Properties, and Self-Powered Photodetection. *Advanced Optical Materials* [online]. 2017, 5(2) [cit. 2019-03-12]. DOI: 10.1002/adom.201600704. ISSN 21951071. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adom.201600704>
- [25] PELLET, Norman, Peng GAO, Giuliano GREGORI, Tae-Youl YANG, Mohammad K. NAZEERUDDIN, Joachim MAIER a Michael GRÄTZEL. Mixed-Organic-Cation Perovskite Photovoltaics for Enhanced Solar-Light Harvesting. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2014, 53(12), 3151-3157 [cit. 2019-03-31]. DOI: 10.1002/anie.201309361. ISSN 14337851. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201309361>
- [26] CHOI, Hyosung, Jaeki JEONG, Hak-Beom KIM, Seongbeom KIM, Bright WALKER, Gi-Hwan KIM a Jin Young KIM. Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. *Nano Energy* [online]. 2014, 7, 80-85 [cit. 2019-03-31]. DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.04.017. ISSN 22112855. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285514000731>
- [27] YANG, Zhibin, Adharsh RAJAGOPAL a Alex K.-Y. JEN. Ideal Bandgap Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials* [online]. 2017, 29(47) [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1002/adma.201704418. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201704418>
- [28] CHATTERJEE, Soumyo a Amlan J. PAL. Influence of metal substitution on hybrid halide perovskites: towards lead-free perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2018, 6(9), 3793-3823 [cit. 2019-03-12]. DOI: 10.1039/C7TA09943F. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TA09943F>
- [29] Methylammonium bromide (MABr). Ossila: enabling materials science [online]. Sheffield: Ossila, 2009 [cit.2019-02-11]. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/methylammonium-bromide-mabr>
- [30] Cesium Bromide. American Elements [online]. American Elements, 1998 [cit. 2019-02-24]. Dostupné z: <https://www.americanelements.com/cesium-bromide-7787-69-1>
- [31] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2000 [cit. 2019-04-02]. ISBN 3527306730.
- [32] N,N-Dimethylformamide. U.S. National Library of Medicine: National Center for Biotechnology Information [online]. Bethesda MD: PubChem® [cit. 2019-04-02]. Dostupné z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/n_ndimethylformamide#section=Top

- [33] N,N-Dimethylformamide. SIGMA-ALDRICH (MERCK) [online]. Darmstadt: Merck, 2019 [cit. 2019-03-12].
Dostupné: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d4551?lang=en&ion=CZ&gclid=Cj0KCQjwsZ3kBRcNARIsAluAV_RHGizyAaH45FMzgUfjXshzYWREG0RmROY9nZjXjWB8rqWtezq6RR8aAoH0EALw_wcB
- [34] Replace DMF with DMSO. Gaylord Chemical [online]. Slidell, LA USA: Gaylord Chemical, 2018 [cit. 2019-03-12].
Dostupné z: [https://www.gaylordchemical.com/innovation-center-2/using-superior-solvents/replace-dmf-with-dmso/](https://www.gaylordchemical.com/innovation-center-2/using-superior-solvents/replace-dmf-with-dms/)
- [35] Dimethyl sulfoxide. SIGMA-ALDRICH (MERCK) [online]. Darmstadt: Merck, 2019 [cit. 2019-03-12].
Dostupné: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d2650?lang=en&ion=CZ&gclid=Cj0KCQjwsZ3kBRcNARIsAluAV_T3MD63-wWFjQTp4JOJizpeWHA-RKH0ybh6mi0O887EKOSoKqOv1yYaAtizEALw_wcB
- [36] SAIDAMINOV, Makhsud I., Ahmed L. ABDELHADY, Giacomo MACULAN a Osman M. BAKR. Retrograde solubility of formamidinium and methylammonium lead halide perovskites enabling rapid single crystal growth. *Chemical Communications* [online]. 2015, 51(100), 17658-17661 [cit. 2019-03-12]. DOI: 10.1039/C5CC06916E. ISSN 1359-7345. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CC06916E>
- [37] DIRIN, Dmitry N., Ihor CHERNIUKH, Sergii YAKUNIN, Yevhen SHYNKARENKO a Maksym V. KOVALENKO. Solution-Grown CsPbBr₃ Perovskite Single Crystals for Photon Detection. *Chemistry of Materials* [online]. 2016, 28(23), 8470-8474 [cit. 2019-03-12]. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04298. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.6b04298>
- [38] VALVODA, Václav. Základy strukturní analýzy. Editor Pavel LUKÁČ. Praha: Karolinum, 1992. ISBN 80-7066-648-x
- [39] CHOJNACKI, Józef. Základy chemické a fyzikální krystalografie. Vyd. 1. Praha: Academia, 1979. 509 s.
- [40] Voltampérová charakteristika diody. ELUC [online]. Olomouc: ELUC [cit. 2019-04-02]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/578>
- [41] Fotodioda. ELUC [online]. Olomouc: ELUC [cit. 2019-04-02]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/611>
- [42] MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. 1. vyd. New York: John Wiley & Sons, 1987. 368 s. ISBN 0-471-83122-0
- [43] PENG, Jiajun, Yani CHEN, Kaibo ZHENG, Tõnu PULLERITS a Ziqi LIANG. Insights into charge carrier dynamics in organo-metal halide perovskites: from neat films to solar cells. *Chemical Society Reviews* [online]. 2017, 46(19), 5714-5729 [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1039/C6CS00942E. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CS00942E>
- [44] RAKITA, Yevgeny, Nir KEDEM, Satyajit GUPTA, et al. Low-Temperature Solution-Grown CsPbBr₃ Single Crystals and Their Characterization. *Crystal Growth & Design* [online]. 2016, 16(10), 5717-5725 [cit. 2019-05-15]. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00764. ISSN 1528-7483. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.6b00764>